

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-340182

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/304

C11D 7/02

C11D 7/08

C11D 7/36

(21)Application number : 10-159893

(71)Applicant : WAKO PURE CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 25.05.1998

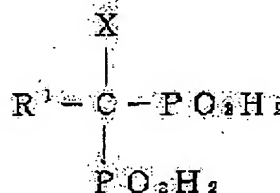
(72)Inventor : KAKIZAWA MASAHIKO  
HAYASHIDA KAZUYOSHI

## (54) CLEANING AGENT FOR SEMICONDUCTOR SURFACE, AND METHOD FOR CLEANING

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To remove an impurity metal, organics, and particles, etc., present on a semiconductor surface at the same time, by allowing a cleaning agent to comprise at least one kind of a phosphoric acid group chelating agent, ozone and/or fluorine ion.

**SOLUTION:** By cleaning a semiconductor surface using a semiconductor surface washing agent comprising a phosphoric acid group chelating agent and ozone, an impurity metal, organics, and particles on a wafer surface are removed, and by adding fluorine ion to the cleaning agent, even inorganic particles comprising silicon oxide, etc., are dissolved and removed. As the phosphoric acid group chelating agent, what has at least one radical of  $-P(=O)(OR)_2$  (where, R is hydrogen atom, alkali metal ion or ammonium ion) in a molecule is allowed, and as the chelating agent, a compound represented in an equation (in the equation, X is hydrogen atom or hydroxyl group and R1 is hydrogen atom or alkyl group), etc., is allowed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] One or more sorts of phosphonic acid system chelating agents, and the semi-conductor surface cleaning agent which comes to contain ozone or/and fluorine ion.

[Claim 2] The cleaning agent according to claim 1 which is a water solution.

[Claim 3] a phosphonic acid system chelating agent -- the inside of a molecule  $-P(=O)-$  2 (however, R expresses a hydrogen atom, alkali-metal ion, or ammonium ion.) -- the cleaning agent according to claim 1 or 2 which is the compound which has a radical one or more.

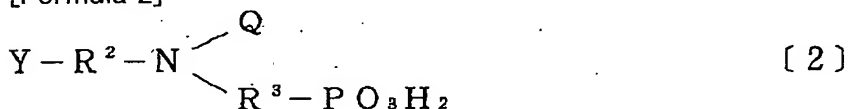
[Claim 4] A phosphonic acid system chelating agent is the following general formula [1].

[Formula 1]



[-- X expresses a hydrogen atom or a hydroxyl group among a formula, and R1 expresses a hydrogen atom or an alkyl group.] Or the following general formula [2]

[Formula 2]



It is the radical or the following general formula [3] in which Q expresses the radical shown by the hydrogen atom or  $-\text{R}^3-\text{PO}_3\text{H}_2$  among [type, R2 and R3 express an alkylene group independently, respectively, and Y is shown by the hydrogen atom and  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ .

[Formula 3]



(-- Q and R3 are the same as the above among a formula.) -- the radical shown is expressed.] The semi-conductor surface cleaning agent according to claim 3 which is the compound come out of and shown.

[Claim 5] The semi-conductor surface washing approach characterized by using a semi-conductor surface cleaning agent given in any of claims 1-4 they are.

[0001]

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-340182

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/304

6 4 7

H 0 1 L 21/304

6 4 7 A

C 1 1 D 7/02

C 1 1 D 7/02

7/08

7/08

7/36

7/36

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-159893

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月25日

(71) 出願人 000252300

和光純薬工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 柿沢 政彦

埼玉県川越市大字的場1633番地 和光純薬  
工業株式会社東京研究所内

(72) 発明者 林田 一良

埼玉県川越市大字的場1633番地 和光純薬  
工業株式会社東京研究所内

(54) 【発明の名称】 半導体表面洗浄剤及び洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】半導体表面に存在する不純物金属と有機物やパーテイクル等を同時に除去することができる表面洗浄剤及びこれを用いた洗浄方法の提供。

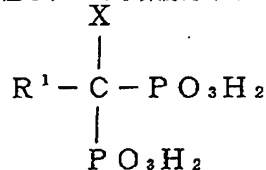
【解決手段】ホスホン酸系キレート剤1種以上と、オゾン又は／及びフッ素イオンを含んでなる、半導体表面洗浄剤及びこれを用いた洗浄方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホスホン酸系キレート剤 1 種以上と、オゾン又は／及びフッ素イオンを含んでなる、半導体表面洗浄剤。

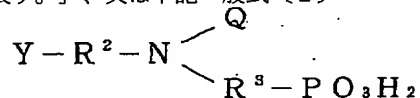
【請求項 2】 水溶液である請求項 1 に記載の洗浄剤。

【請求項 3】 ホスホン酸系キレート剤が分子中に—P(=O)(OR)<sub>2</sub> (但し、R は水素原子、アルカリ金



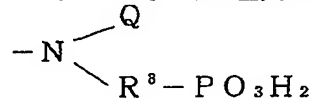
〔1〕

【式中、X は水素原子又は水酸基を表し、R<sup>1</sup> は水素原子又はアルキル基を表す。】、又は下記一般式〔2〕



〔2〕

【式中、Q は水素原子又は—R<sup>3</sup>—P O<sub>3</sub> H<sub>2</sub> で示される基を表し、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は夫々独立してアルキレン基を表し、Y は水素原子、—P O<sub>3</sub> H<sub>2</sub> で示される基又は下記一



〔3〕

【式中、Q 及び R<sup>3</sup> は前記と同じ。】で示される基を表す。】で示される化合物である、請求項 3 に記載の半導体表面洗浄剤。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の半導体表面洗浄剤を用いることを特徴とする、半導体表面洗浄方法。

## 【0001】

## 【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体や LCD の表面の清浄化を向上させる表面処理剤に関する。詳しくは、半導体や集積回路、LCD 等の製造において商用されるシリコン、ゲルマニウムあるいは Ga—As、Ga—P 等の化合物半導体の表面及び半導体に接する膜表面或はガラス基板の中の少なくとも一面の表面に付着している不純物金属の除去と他の不純物、例えば有機不純物やパーティクルとを同時に除去することができ、従って、簡略化された工程で半導体表面の清浄化を可能とし製品歩留まりの改善、さらには廃液処理費等の低減を実現することができる表面洗浄剤及び洗浄方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、LSI、IC、ダイオード、整流素子等の半導体デバイスは、ほとんどがシリコンデバイスでありこれらはシリコンウェーハに気相成長、酸化膜形成、不純物拡散、電極金属膜蒸着等の処理を施し製造

属イオン又はアンモニウムイオンを表す。) なる基を 1 以上有する化合物である請求項 1 又は 2 に記載の洗浄剤。

【請求項 4】 ホスホン酸系キレート剤が、下記一般式〔1〕

【化 1】

【化 2】

一般式〔3〕

【化 3】

されている。

【0003】 デバイス製造工程でシリコンウェーハ表面に不純物金属、パーティクル及び有機物などの不純物が吸着すると半導体に著しい悪影響を与えるため、前記各工程の前にシリコンウェーハを十分に洗浄し、汚染を除去する必要がある。

【0004】 これまでに各種の洗浄剤が開発され、使用に供されているが、未だ充分満足し得る洗浄剤は見出されていない。それら各種洗浄剤の中で、廃棄処理や作業時の安全性等の面からオゾンを使用する方法が近時注目を集めている。

【0005】 例えば、特開昭 61-4232 号公報には有機酸とオゾンを加えた水で半導体表面を洗浄することで、処理後のウェーハの電気特性が改善できる方法が提案されている。しかしながら、有機酸では金属の洗浄効果が低く、少量の添加では効果を示さないため、所望の洗浄効果を実現するためには、有機酸を多量に添加する必要がある、使用後の廃液処理に経費がかかる。また、オゾンは添加した有機酸をも分解して消費されるため、オゾンを常に高濃度で供給しなくてはならないのでコストの低減につながらない。

【0006】 また、特開平 8-45886 号公報には 300～600ppm 程度の微量のフッ酸とオゾンを添加した純水でウェーハ表面を洗浄する方法が提案されている。即ち、この液

を用いることで、ウェーハ表面に吸着している有機物がオゾンの酸化力によって除去され、更にフッ酸による酸化膜エッチング速度とオゾンによる表面の酸化をコントロールすることによって表面に吸着している不純物金属とパーティクルの除去効果もあると述べられている。

【0007】しかしながら、酸化膜の成長速度とエッチング速度をコントロールすることが難しく、ウェーハの状態によって、オゾンおよびフッ酸の濃度の比率を厳密に調整しなければならない。

\$

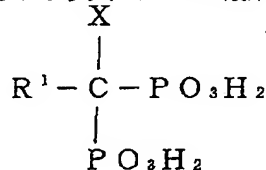
以上のように半導体表面に残存する不純物金属と有機不純物及びパーティクルを同時にかつ簡単な操作で低コストで除去できる有効な手段は未だ見出されていない。

【0008】

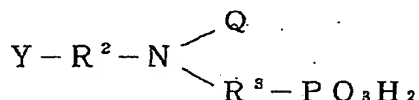
【発明が解決しようとする課題】上記した如き状況に鑑み本発明が解決しようとする課題は、半導体表面に存在する不純物金属と有機物やパーティクル等を同時に除去することができる表面洗浄剤及びこれを用いた洗浄方法を提供することにある。

【0009】

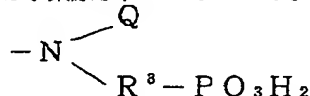
【発明を解決するための手段】本発明は上記課題を解決する目的でなされたものであり、ホスホン酸系キレート



【0014】【式中、Xは水素原子又は水酸基を表し、R<sup>1</sup>は水素原子又はアルキル基を表す。】、又は下記一般式〔2〕



【0016】【式中、Qは水素原子又は-R<sup>3</sup>-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>で示される基を表し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は夫々独立してアルキレン基を表し、Yは水素原子、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>で示される



【0018】（式中、Q及びR<sup>3</sup>は前記と同じ。）で示される基を表す。】

【0019】一般式〔1〕に於て、R<sup>1</sup>で示されるアルキル基としては、直鎖状又は分枝状の何れでもよく、なかでも炭素数が1〜10のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル

剤1種以上と、オゾン又は／及びフッ素イオンを含んでなる、半導体表面洗浄剤に関する。

【0010】また、本発明はホスホン酸系キレート剤1種以上と、オゾン又は／及びフッ素イオンを含んでなる、半導体表面洗浄剤を用いる、半導体表面の洗浄方法に関する。

【0011】本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ホスホン酸系キレート剤と、オゾンを含んで成る半導体表面洗浄剤を用いて半導体表面を洗浄することにより、ウェーハ表面の不純物金属と有機物及びパーティクルの除去を行うことができ、更にこの洗浄剤にフッ素イオンを添加することにより、酸化ケイ素等からなる無機物のパーティクルをも溶解除去できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0012】本発明のホスホン酸系キレート剤としては、分子中に-P(=O)(OR)<sub>2</sub>（但し、Rは水素原子、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンを表す。）なる基を1以上有するものが挙げられ、これらキレート剤の代表例としては、例えば下記一般式〔1〕又は一般式〔2〕で示される化合物が挙げられる。

【0013】

〔化4〕

〔1〕

【0015】

〔化5〕

〔2〕

基又は下記一般式〔3〕

【0017】

〔化6〕

〔3〕

基、1-メチルペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

【0020】一般式〔2〕及び一般式〔3〕に於て、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>で示されるアルキレン基としては、直鎖状又は分枝状の何れでもよく、なかでも炭素数1〜10のものが好ましく、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、2-メチルプロピレン基、ペンチレン

基、2,2-ジメチルプロピレン基、2-エチルプロピレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、2-エチルヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基等が挙げられる。

【0021】本発明に於て用いられる好ましいホスホン酸系キレート剤の具体例としては、例えばジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、例えばフェニルホスホン酸等のアリールホスホン酸、例えばメチレンジホスホン酸等のアルキレンジホスホン酸、例えばエチリレンジホスホン酸等のアルキリレンジホスホン酸、例えば1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、1-ヒドロキシプロピリデン-1,1-ジホスホン酸、1-ヒドロキシブチリデン-1,1-ジホスホン酸等のヒドロキシアルキリレンジホスホン酸、例えばエチルアミノビス（メチレンホスホン酸）、ドデシルアミノビス（メチレンホスホン酸）等のアルキルアミノビス（メチレンホスホン酸）、例えばエチレンジアミンビス（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）、ヘキサメチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）、イソプロピレンジアミンビス（メチレンホスホン酸）、イソプロピレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）等のアルキレンジアミンポリ（メチレンホスホン酸）、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）、およびこれらの酸化体、またはこれらのアンモニウム塩、アルカリ金属塩等が挙げられる。これらの中でも、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、イソプロピリデンテトラ（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、及びこれらの酸化体が特に好ましいものとして挙げられる。

【0022】本発明のホスホン酸系キレート剤は、単独で使用しても2種類以上併用しても良い。

【0023】本発明のホスホン酸系キレート剤の添加量は洗浄剤全量の通常 $10^{-7}$ ～ $10^{-2}$ 重量%の範囲であり、好ましくは $10^{-6}$ ～ $10^{-4}$ 重量%である。

【0024】本発明に於て使用されるオゾンの使用濃度としては洗浄剤全量の $10^{-5}$ 重量%以上であれば良い。尚、高濃度の方が有機物の分解速度が速く良好であるが、水に対する溶解度や経済性を考慮すると $10^{-4}$ ～ $10^{-3}$ 重量%が好ましい。

【0025】本発明に於て使用されるフッ素イオンとしては、例えばフッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化テトラヒドロアンモニウム等に由来するものが好ましく、なかでもフッ化水素酸がより好ましい。

【0026】本発明のフッ素イオンの添加量としては洗浄剤全量の通常 $10^{-5}$ ～ $10^{-2}$ 重量%であり、好ましくは $10^{-4}$ ～ $10^{-3}$ 重量%である。

【0027】本発明の洗浄剤は通常水溶液の状態であり、上記各成分を水に添加溶解させることにより、調製される。より具体的にはオゾンを添加する方法としては

例えば、本発明に係るキレート剤を添加した或は添加していない水の入った洗浄槽の底からオゾンを酸素と一緒にバブリングする方法や、本発明に係るホスホン酸系キレート剤等を添加した水とオゾンとを接触させて洗浄槽などに送り込む方法等が挙げられる。

【0028】ホスホン酸系キレート剤やフッ素イオンを添加する方法としては例えば、オゾンを添加した水の中に別途溶解した本発明に係るホスホン酸系キレート剤やフッ化水素酸等を添加する方法や、結晶または液体状の本発明に係るホスホン酸系キレート剤やフッ化水素酸等を直接洗浄槽に添加し、オゾンをバブリングさせることによって溶解、攪拌する方法等が挙げられる。

【0029】ここで用いる水は、蒸留、イオン交換処理等によりある程度精製されたものであればよいが、この分野で用いられるいわゆる超純水がより好ましい。

【0030】尚、本発明の洗浄剤中に高純度過酸化水素水を添加してもよい。

【0031】一般に従来の洗浄剤でウェーハ表面を洗浄した場合には超純水によってリンスを行う必要があるが、本発明の洗浄剤を使用した場合には特にリンスを行う必要はない。

【0032】本発明の洗浄方法においては、常温においても優れた有機物除去効果と不純物金属の除去効果を示すため、洗浄剤を加熱して使用する必要はない。適度の加熱下においてその効果が向上する場合があるが、高温になるほどオゾンの水に対する溶解度が低下するため、 $40^{\circ}\text{C}$ 以下で処理することが望ましい。

【0033】本発明の洗浄方法の具体的手法としては、単にシリコンウェーハを処理液中に浸漬するディップ処理、シリコンウェーハに処理液をシャワー状に振り掛ける枚葉式処理等の方法が挙げられる。

【0034】更に洗浄時に超音波洗浄器を用いたり、ブラシによる物理洗浄を併用すると、その効果を向上させることができる。

【0035】また、本発明の洗浄剤はその効果を阻害しない範囲でウェーハ表面に形成した金属配線の腐食防止剤や表面張力を改善する目的でフッ素系界面活性剤などの補助成分が含まれていても良い。

【0036】以下に実施例及び比較例を挙げるが、本発明はこれらの実施例により何等限定されるものではない。

【0037】本実施例におけるウェーハはレジスト中にFe及びCuをそれぞれ100ppbになるように添加し、レジストをスピンコート法にて $1\mu\text{m}$ の厚さになるように塗布した。これを $100^{\circ}\text{C}$ で1分間ベークした後、冷却し、これを汚染ウェーハとした。

【0038】尚、本実施例におけるウェーハ表面の金属吸着量は清浄化したテフロンシートとウェーハ表面でサンドイッチした微量の超高純度希フッ酸に該金属を溶出させ、これをフレイムレス原子吸光分析法にて定量し

た。

【0039】また、本実施例におけるウェーハ表面に吸着した有機物の分析は昇温脱離質量分析法で分析した。即ち、処理後のウェーハを真空中で室温から900℃まで1分間100℃の割合で昇温し、ウェーハ表面から脱離したガスを質量分析計に導き、ウェーハ表面に残存する有機物の有無を確認した。

【0040】オゾン濃度については、試験溶液をKOH又は $H_3PO_4$ にて中和し、そこにKIを加え(pH6.8~7.2)、更にデンプン指示薬を加えてオゾンによって遊離した $I_2$ をチオ硫酸ナトリウム標準液で滴定することにより測定した。

【0041】特に断りのない限り濃度を表す%、ppm、ppbは全て重量比を示すものとする。使用する水は全て超純水であり、FeおよびCuが0.01ppb以下であることを確認してから使用した。

#### 【0042】

##### 【実施例】実施例1

超純水中に本発明のホスホン酸系キレート剤であるニトリロトリス(メチレンホスホン酸)を $10^{-4}$ %溶解したものを洗浄槽に入れ、そこにオゾン濃度が $5 \times 10^{-4}$ %となるようにオゾンガスをバブリングさせながら、上記方法で作製した汚染ウェーハを室温下、10分間浸漬した。その後、ウェーハを洗浄槽から取り出し、超純水で10分間リンスし、スピン乾燥させた。この様に処理したウェーハ表面について、Fe及びCu濃度を測定した。結果を表1に示す。

##### 【0043】実施例2

ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)の代りに本発明のホスホン酸系キレート剤であるイソプロピリデンビス(メチレンホスホン酸)を所定の濃度( $10^{-2}$ %及び $10^{-6}$ %)に溶解した溶液を用いた以外は、実施例1と同様の方法で汚染ウェーハを処理した後、当該ウェーハ表面のFe及びCu濃度を測定した。結果を表1に併せて示す。

##### 【0044】実施例3

ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)の代りに本発明のホスホン酸系キレート剤であるエチレンジアミンテ

ラキス(メチレンホスホン酸)のN-オキシドを $10^{-4}$ %に溶解した溶液を用いた以外は、実施例1と同様の方法で汚染ウェーハを処理した後、当該ウェーハ表面のFeおよびCu濃度を測定した。結果を表1に併せて示す。

##### 【0045】実施例4

ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)の代りに本発明のホスホン酸系キレート剤である1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸を $10^{-4}$ %溶解し、更にフッ化水素酸を $10^{-3}$ %添加した溶液を用いた以外は、実施例1と同様の方法で汚染ウェーハを処理した後、当該ウェーハ表面のFe及びCu濃度を測定した。結果を表1に併せて示す。

##### 【0046】比較例1

超純水中にニトリロトリス(メチレンホスホン酸)の代わりにFeに対する錯形成能力が高いとされるEDTA(エチレンジアミン四酢酸)、またはトリエタノールアミンを $10^{-2}$ %溶解した溶液を用いた以外は、実施例1と同様の方法で汚染ウェーハを処理した後、当該ウェーハ表面のFe及びCu濃度を測定した。結果を表1に併せて示す。

##### 【0047】比較例2

超純水中にニトリロトリス(メチレンホスホン酸)の代わりに有機酸である酢酸を $10^{-2}$ %溶解した溶液を用いた以外は、実施例1と同様の方法で汚染ウェーハを処理した後、当該ウェーハ表面のFe及びCu濃度を測定した。結果を表1に併せて示す。

##### 【0048】比較例3

超純水に本発明に係るホスホン酸系キレート剤を添加せずにフッ化水素酸を $10^{-3}$ %添加した溶液を用いた以外は、実施例1と同様の方法で汚染ウェーハを処理した後、当該ウェーハ表面のFe及びCu濃度を測定した。結果を表1に併せて示す。

##### 【0049】比較例4

超純水中に本発明に係るホスホン酸系キレート剤や有機酸を添加せずにオゾンバブリングだけで実施例1と同様の方法で汚染ウェーハを処理した後、当該ウェーハ表面のFe及びCu濃度を測定した。結果を表1に併せて示す。

##### 【0050】



表 1

	添加剤	添加量 (%)	表面金属残存量(原子/cm <sup>2</sup> )	
			Fe	Cu
実施例 1	トリメリス(メチレンホスホン酸)	10 <sup>-4</sup>	1×10 <sup>10</sup> 以下	5×10 <sup>10</sup> 以下
実施例 2	イソプロピレンジンビス (メチレンホスホン酸)	10 <sup>-2</sup>	1×10 <sup>10</sup> 以下	5×10 <sup>10</sup> 以下
		10 <sup>-6</sup>	1×10 <sup>10</sup> 以下	5×10 <sup>10</sup> 以下
実施例 3	エチレンジアミンテトラキス (メチレンホスホン酸)-N-ナトリウム	10 <sup>-4</sup>	1×10 <sup>10</sup> 以下	5×10 <sup>10</sup> 以下
実施例 4	1-ヒドロキシエチレンジン 1,1-ジメチルホスホン酸 フッ化水素酸	10 <sup>-4</sup>	1×10 <sup>10</sup> 以下	5×10 <sup>10</sup> 以下
		10 <sup>-3</sup>		
比較例 1	EDTA トリエタノールアミン	10 <sup>-2</sup>	2×10 <sup>11</sup>	3×10 <sup>11</sup>
		10 <sup>-3</sup>	1×10 <sup>11</sup>	4×10 <sup>12</sup>
比較例 2	酢酸	10 <sup>-2</sup>	2×10 <sup>13</sup>	5×10 <sup>13</sup>
比較例 3	フッ化水素酸	10 <sup>-3</sup>	5×10 <sup>12</sup>	4×10 <sup>12</sup>
比較例 4	無添加	—	5×10 <sup>13</sup>	5×10 <sup>13</sup>

【0051】表1から明らかなように本発明に係るホスホン酸系キレート剤を添加したものはウェーハ表面のFe及びCuの残存量(原子/cm<sup>2</sup>)を10<sup>10</sup>のオーダー以下に抑制できることが判った。

【0052】EDTA及びトリエタノールアミンの場合はFe、Cuの残存量が本発明に比べて、ひと桁以上多い。また、フッ化水素酸単独ではほとんど効果が認められなかった。また、酢酸の場合には全く効果が認められなかった。

#### 【0053】実施例 5

超純水中に本発明に係るホスホン酸系キレート剤であるヘキシレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)を10<sup>-4</sup>%溶解したものを洗浄槽に入れ、そこにオゾン濃度が5×10<sup>-4</sup>%となるようにオゾンガスをバブリングさせ

た。オゾン濃度を一定に保ち室温下、24時間バブリングを行った後、更に、オゾンガスのバブリングを継続しながら、上記方法で作製した汚染ウェーハを室温下、10分間浸漬処理した。その後、ウェーハを洗浄槽から取り出し、超純水で10分リンスし、スピン乾燥した。この様に処理したウェーハ表面について、Fe及びCu濃度を測定した。結果を表2に示す。

#### 【0054】比較例 5

超純水中にEDTA又はトリエタノールアミンを10<sup>-2</sup>%添加し、実施例5と同様な条件で24時間オゾンガスをバブリング後、夫々の溶液で汚染ウェーハを処理した。その後、ウェーハ表面のFe及びCu濃度を測定した。結果を表2に併せて示す。

#### 【0055】

表 2

	添加剤	添加量 (%)	表面金属残存量(原子/cm <sup>2</sup> )	
			Fe	Cu
実施例 5	エチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸)	10 <sup>-4</sup>	1×10 <sup>10</sup> 以下	5×10 <sup>10</sup> 以下
比較例 5	EDTA トリエタノールアミン	10 <sup>-2</sup>	5×10 <sup>13</sup>	5×10 <sup>13</sup>
		10 <sup>-3</sup>	5×10 <sup>13</sup>	5×10 <sup>13</sup>

【0056】表2から明らかなように、本発明に係るホスホン酸系キレート剤を用いた場合には、ウェーハ表面のFeおよびCu濃度(原子/cm<sup>2</sup>)は10<sup>10</sup>のオーダー以下に制御できることが判った。一方、比較例5では比較例1と比べてFe及びCuの除去効果が劣化したが、これは、EDTA及びトリエタノールアミン添加後24時間オゾンガスをバブリングしたためオゾンの酸化力でEDTA及びトリエタノールアミンが酸化分解されたためであると考えられる。

#### 【0057】実施例6

超純水中に本発明に係るホスホン酸系キレート剤であるエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)を10<sup>-4</sup>%溶解し、更にフッ化アンモニウムを10<sup>-3</sup>%溶解してオゾンをバブリングすることなしに上記方法で作製した

表 3

	添加剤	添加量 (%)	表面金属残存量(原子/cm <sup>2</sup> )	
			Fe	Cu
実施例 6	エチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸) フッ化アンモニウム	10 <sup>-4</sup>	1×10 <sup>10</sup> 以下	5×10 <sup>10</sup> 以下
		10 <sup>-3</sup>		
比較例 6	フッ化アンモニウム	10 <sup>-3</sup>	1×10 <sup>11</sup>	4×10 <sup>12</sup>

【0060】表3から明らかなように、エチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)とフッ化アンモニウムを添加したものは、オゾンなしでもFe及びCuの除去効果が認められた。一方、フッ化アンモニウム単独でもFeに関しては、除去効果が認められるが、Cuに関してはほとんど除去効果が認められなかった。

#### 【0061】比較例7

超純水中に本発明に係るホスホン酸系キレート剤であるニトリロトリス(メチレンホスホン酸)を10<sup>-5</sup>%溶解したものを洗浄槽に入れ、オゾンガスをバブリングせずに、上記方法で作製した汚染ウェーハを10分間浸漬した。その後、実施例1と同様の処理をした。この様に処

汚染ウェーハを室温下、10分間浸漬処理した。その後、ウェーハを洗浄槽から取り出し、超純水で10分間リンスし、スピン乾燥した。この様に処理したウェーハ表面について、FeおよびCu濃度を測定した。結果を表3に示す。

#### 【0058】比較例6

超純水中に本発明に係るホスホン酸系キレート剤を添加せずにフッ化アンモニウムを10<sup>-3</sup>%溶解してオゾンをバブリングすることなしに上記方法で作成した汚染ウェーハを室温下、10分間浸漬処理した。その後、ウェーハを洗浄槽から取り出し、超純水で10分間リンスし、スピン乾燥した。この様に処理したウェーハ表面について、FeおよびCu濃度を定量した。結果を表3に併せて示す。

#### 【0059】

理したウェーハ表面について、有機物の分析を行った。汚染ウェーハ(未洗浄のウェーハ)と比較例7で得られたウェーハの表面を昇温脱離質量分析法にて分析した結果、両方のウェーハとも400℃まで昇温したところまで有機物の脱離が認められた。即ち、400℃においてウェーハ表面から有機物が脱離したことから、汚染ウェーハおよび比較例7にて洗浄したウェーハ表面には有機不純物が残存していたことが確認できた。

#### 【0062】実施例7

実施例1と同様にして得られた本発明の洗浄剤で処理したウェーハを検査した結果、900℃まで昇温しても有機物の脱離はなかった。即ち、本発明の洗浄剤でウェーハ

を洗浄することで、ホスホン酸系キレート剤の吸着残存も起こらずに、レジストなどのウェーハ表面に吸着している有機不純物の除去ができるため洗浄後のウェーハは清潔な状態であることが確認できた。

#### 【0063】実施例8

〔パーティクル汚染ウェーハの作製〕6インチのシリコンウェーハをそれぞれ平均粒径約 $0.3\mu\text{m}$ の球状ポリスチレンラテックス(PSL)または平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の酸化ケイ素の粉末と接触させ汚染させた。ウェーハ表面に吸着しているパーティクルを表面異物検査装置(パーティクルカウンター)にて計測したところ、ウェーハ表面に吸着しているパーティクルはPSLを用いて汚染させたウェーハでは約800個/枚、酸化ケイ素粉末を用いて汚染させたウェーハでは約4500個/枚であった。

【0064】超純水中に本発明に係るホスホン酸系キレート剤である1-ヒドロキシプロピリデンビス-1,1-ジホスホン酸を $10^{-4}\%$ 添加し、オゾン濃度 $5\times 10^{-4}\%$ となるようにオゾンガスをバブリングさせた洗浄槽に上で作製したパーティクル汚染ウェーハを浸漬し、室温下で10分間洗浄した。洗浄後、 $0.05\mu\text{m}$ のフィルターで過した超純水で10分間リンスし、スピン乾燥した。その後、パーティクルカウンターによってウェーハ表面に残存するパーティクル数を計測し、パーティクル除去率を求めた。結果を表4に示す。

#### 【0065】実施例9

超純水中に本発明に係るホスホン酸系キレート剤である1-ヒドロキシプロピリデンビス-1,1-ジホスホン酸を $10^{-4}\%$ 添加し、更にフッ化水素酸を $10^{-3}\%$ 添加したもので、オゾンのバブリングなしの洗浄槽に実施例8と同様の方法で作製したパーティクル汚染ウェーハを浸漬洗浄した。その後、実施例8と同様にウェーハに残存するパーティクルを計測し、パーティクル除去率を求めた。結果を表4に併せて示す。

#### 【0066】実施例10

超純水中に本発明のホスホン酸系キレート剤である1-ヒドロキシプロピリデンビス-1,1-ジホスホン酸を $10^{-4}\%$ とフッ化水素酸を $10^{-3}\%$ 添加したもので、オゾン濃度 $5\times 10^{-4}\%$ となるようにオゾンガスをバブリングした洗浄槽に実施例8と同様の方法で作製したパーティクル汚染ウェーハを浸漬し、実施例8と同様な処理を行った。その後、実施例8と同様にウェーハに残存するパーティクルを計測し、パーティクル除去率を求めた。結果を表4

に併せて示す。

#### 【0067】比較例8

実施例8と同様の方法で作製したパーティクル汚染ウェーハをアンモニア過酸化水素溶液( $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ 容,  $70^\circ\text{C}$ , 10分間)で洗浄した。その後、 $0.05\mu\text{m}$ のフィルターで過した超純水で10分間リンスし、スピン乾燥した。その後、パーティクルカウンターによってウェーハ表面に残存するパーティクル数を計測し、パーティクル除去率を求めた。結果を表4に併せて示す。

表4

	パーティクル除去率	
	PSL汚染	酸化ケイ素汚染
実施例8	98%	85%
実施例9	88%	96%
実施例10	99%	98%
比較例8	68%	55%

【0068】表4から明らかなように、比較例8のアンモニア過酸化水素溶液に比べ、本発明の表面洗浄剤はPSL又は酸化ケイ素で汚染したウェーハ表面のパーティクルの除去能力にも優れていることが判った。

#### 【0069】

【発明の効果】半導体表面に吸着された有害な金属と有機物およびパーティクルとを同時にかつ低コストに除去できる技術はいままでなかった。しかしながら、本発明のホスホン酸系キレート剤とオゾン又は/及びフッ素イオンとを添加した洗浄剤を用いることにより、不純物金属と有機物およびパーティクルとが同時に除去することが可能となり、その後の工程で酸洗浄を用いなくても、デバイスの電気特性不良や結晶欠陥などの不都合を生じることなくデバイスを製造することができ、歩留まりが向上できる。また、本発明の洗浄剤を用いることにより、高温の硫酸-過酸化水素溶液などの高濃度溶液を使用する必要がなくなり、作業時の安全性が増し、更に廃液処理コストを大幅に低減できるため、本発明は高集積半導体回路の工業的で極めて有用である。